



دانشکده‌ی فنی و مهندسی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک گرایش طراحی کاربردی

تعیین اثرات توزیع نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی
نانوکامپوزیت‌ها

استاد راهنما:

دکتر حسین گلستانیان

استاد مشاور:

دکتر یعقوب طادی بنی

پژوهشگر:

سید حسین مامن پوش

بهمن ۱۳۹۱



Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) possess exceptional mechanical properties and are therefore suitable candidates for use as reinforcements in manufacturing of composite materials. Substantial improvements in mechanical properties of polymers have been attained through the addition of small amounts of carbon nanotubes. However, there are still many limitations that must be overcome in order to take full advantage of CNTs exceptional properties.

In this thesis, effects of carbon nanotube distribution on the mechanical properties of nanocomposites are investigated. In addition, effects of CNT/Matrix interface strength on the aligned and randomly distributed nanotube-reinforced polymer moduli are considered. Theory of elasticity of anisotropic materials and finite element method (FEM) are used to determine the mechanical constants of nanocomposites.

Nanocomposite mechanical properties are evaluated using a square 3D nanoscale Representative Volume Element (RVE). Models consisting of carbon nanotubes distributed in different directions are developed to investigate the effects of carbon nanotube distribution on mechanical properties of nanocomposite. The results indicate that nanocomposite elastic modulus is strongly dependent on the orientation of dispersed nanotubes. In addition, the results of this investigation on aligned and randomly distributed CNT-reinforced nanocomposites are compared with those presented in the literature and good agreement is observed.

Keywords: Nanocomposite, Carbon nanotube, Mechanical properties, CNT distribution.

چکیده

نانولوله‌های کربنی دارای خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فردی هستند که باعث می‌شود آن‌ها را به‌عنوان تقویت‌کننده‌های ایده‌آل برای تقویت مواد پلیمری به کار برند. با افزودن مقدار بسیار کمی از نانولوله‌های کربنی به پلیمرها خواص مکانیکی آن‌ها به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. با این وجود، به منظور استفاده کامل از خواص منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی، هنوز موضوعات زیادی وجود دارد که باید مورد بررسی قرار گیرد.

در این پایان‌نامه، اثر توزیع نانوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین، اثر استحکام فاز مشترک پلیمر و نانولوله‌ی کربنی در حالت توزیع یکنواخت و تصادفی نانولوله‌های کربنی بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت، مورد بررسی قرار می‌گیرد. به منظور تعیین ثوابت مکانیکی نانوکامپوزیت از تئوری الاستیسیته برای مواد ناهمسان‌گرد و روش المان محدود بهره‌گرفته شده است.

به منظور تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت یک المان حجمی نمونه سه بعدی در مقیاس نانو مورد استفاده قرار گرفته است. مدل‌هایی شامل نانولوله‌های کربنی که در جهات مختلف توزیع شده‌اند جهت تعیین اثر توزیع نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها، در نظر گرفته شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که مدول الاستیک نانو کامپوزیت به شدت وابسته به جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از این پژوهش در حالت توزیع یکنواخت و تصادفی نانولوله‌های کربنی با نتایج ارائه شده در پژوهش‌هایی که قبلاً انجام شده است مقایسه گردید و تطابق خوبی مشاهده شد.

کلید واژه‌ها: نانوکامپوزیت، نانولوله‌ی کربنی، خواص مکانیکی، توزیع نانولوله‌های کربنی

فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان
۴	فهرست شکل ها
۶	فهرست جداول
۷	نمادگذاری
	فصل اول - مقدمه
۸	۱-۱- تاریخچه
۹	۲-۱- مقیاس نانو
۱۰	۳-۱- نانو تکنولوژی
۱۰	۴-۱- نانوساختار
۱۰	۵-۱- معرفی میکروسکوپی دنیای نانو
۱۱	۶-۱- نانوذرات
۱۱	۱-۶-۱- خواص نانوذرات
۱۱	۲-۶-۱- کاربردهای نانوذرات
۱۲	۳-۶-۱- روش های ساخت نانوذرات
۱۲	۱-۳-۶-۱- چگالش از یک بخار
۱۲	۲-۳-۶-۱- سنتز شیمیایی
۱۲	۳-۳-۶-۱- فرآیندهای حالت جامد
۱۲	۴-۶-۱- متداول ترین نانوذرات
۱۲	۱-۴-۶-۱- نانوذرات نیمه رسانا
۱۳	۲-۴-۶-۱- نانوذرات سرامیکی
۱۴	۳-۴-۶-۱- نانوذرات فلزی
۱۴	۵-۶-۱- مشکل استفاده از نانوذرات
۱۵	۷-۱- انواع شکل های کربن
۱۵	۱-۷-۱- الماس
۱۵	۲-۷-۱- گرافیت
۱۶	۳-۷-۱- فولرین
۱۶	۴-۷-۱- نانولوله کربنی
۱۷	۱-۵-۷-۱- انواع نانولوله ها
۲۱	۲-۵-۷-۱- خواص مکانیکی نانولوله ها
۲۲	۵-۷-۱- نانوفرم
۲۲	۸-۱- تعریف کامپوزیت ها
۲۳	۱-۸-۱- طبقه بندی کامپوزیت ها
۲۵	۲-۸-۱- کامپوزیت های تقویت شده با الیاف کربن
۲۵	۳-۸-۱- رفتار مکانیکی کامپوزیت های تقویت شده با الیاف کربن و نانولوله های کربنی
۲۷	۹-۱- نانو کامپوزیت ها
۲۸	۱-۹-۱- انواع نانو کامپوزیت ها

۲۸	۱-۱-۹-۱- نانوکامپوزیت‌های پلیمری
۲۸	۱-۲-۹-۱- نانوکامپوزیت‌های سرامیکی
۲۸	۱-۳-۹-۱- نانوکامپوزیت‌های فلزی
۲۸	۱۰-۱- پیشینه‌ی تحقیق و بررسی منابع
۳۲	۱۱-۱- جایگاه تحقیق حاضر
۳۴	فصل دوم- شبیه‌سازی
۳۴	۱-۲- روش‌های محاسباتی جهت شبیه‌سازی و تعیین خواص نانوکامپوزیت‌ها
۳۴	۱-۱-۲- شبیه‌سازی به وسیله دینامیک مولکولی
۳۵	۲-۱-۲- شبیه‌سازی با استفاده از معادل‌سازی پیوسته
۳۶	۳-۱-۲- شبیه‌سازی با استفاده از مکانیک پیوسته
۳۶	۲-۲- مقدمه‌ای بر مکانیک پیوسته
۳۷	۳-۲- المان حجمی نمونه
۳۸	۴-۲- روابط حاکم بر رفتار ماده در روش مکانیک پیوسته
۳۸	۱-۴-۲- قانون عمومی هوک
۴۰	۵-۲- آنالیز المان حجمی نماینده‌ی تقویت شده با نانولوله صاف
۴۰	۱-۵-۲- المان حجمی نماینده‌ی مربعی تحت کشش محوری ΔL
۴۲	۲-۵-۲- المان حجمی نماینده‌ی مربعی تحت بارگذاری جانبی یکنواخت
۴۲	۶-۲- آنالیز المان حجمی نماینده‌ی تقویت شده با نانولوله‌های صاف در حالت توزیع متمایل و تصادفی
۴۵	فصل سوم- شبیه‌سازی اجزای محدود به‌وسیله‌ی نرم افزار آباکوس و بررسی نتایج
۴۶	۱-۳- نمونه‌ی عددی
۴۷	۲-۳- شبیه‌سازی اجزای محدود RVE تقویت شده با نانولوله صاف
۴۸	۱-۲-۳- بررسی نتایج
۴۹	۲-۲-۳- نتایج RVE تقویت شده با نانولوله صاف کپسول‌مانند و استوانه‌ای‌شکل
۵۴	۳-۳- بررسی اثر نحوه‌ی توزیع نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی
۵۵	۱-۳-۳- شبیه‌سازی اجزای محدود RVE تقویت شده با دسته‌ای از نانولوله‌های صاف در جهت محور Z
۵۹	۱-۱-۳-۳- بررسی مکانیزم انتقال تنش بین نانولوله صاف و ماتریس
۶۱	۲-۳-۳- شبیه‌سازی اجزای محدود RVE تقویت شده با دسته‌ای از نانولوله‌های صاف در حالت توزیع متمایل
۶۴	۳-۳-۳- شبیه‌سازی اجزای محدود RVE تقویت شده با دسته‌ای از نانولوله‌های صاف در حالت توزیع تصادفی
۶۸	۱-۳-۳-۳- بررسی مکانیزم انتقال تنش بین نانولوله‌های صاف و ماتریس در حالت توزیع تصادفی
۷۰	۴-۳- بررسی صحت نتایج
۷۲	فصل چهارم- جمع‌بندی و افق‌های آینده
۷۲	۱-۴- جمع‌بندی

۲-۴- پیشنهادات برای پروژه‌های آتی
مراجع

۷۳
۷۴

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	عنوان
۱۵	شکل ۱-۱- (الف) بلور الماس، (ب) گرافیت، (ج) فلورین یا C_{60}
۱۷	شکل ۱-۲- صفحه‌ی گرافنی نشان‌دهنده‌ی بردار کایرال
۱۸	شکل ۱-۳- ساختار نانولوله چند دیواره
۱۸	شکل ۱-۴- ابعاد نانولوله لوله‌های کربنی در حالت تک دیواره و چند دیواره
۱۹	شکل ۱-۵- روش ایجاد یک نانولوله تک دیواره
۱۹	شکل ۱-۶- (الف) تصویر SEM یک دسته از نانولوله‌های کربنی تک دیواره، (ب) نانولوله‌های تک دیواره که در انتهای آنها ساختاری شبیه فلورین متصل شده است
۲۱	شکل ۱-۷- تصویر نانولوله‌ی طنابی
۲۴	شکل ۱-۸- تصویری از نانوکامپوزیت Nylon/Carbon-nanofiber
۳۸	شکل ۱-۲- شکل شماتیک یک چهارم RVE تقویت شده با نانولوله کربنی
۴۱	شکل ۲-۲- دو حالت بارگذاری بر المان مربعی تقویت شده با نانولوله صاف: (الف) کشش محوری المان (ب) بارگذاری جانبی یکنواخت p
۴۴	شکل ۲-۳- تنش کششی وارده در جهت محور X بر المان حجمی تقویت شده با نانولوله صاف (در حال توزیع متمایل و تصادفی نانولوله‌ها)
۴۶	شکل ۳-۱- تصویر المان سه بعدی C3D8R
۴۷	شکل ۳-۲- نانولوله کپسول‌مانند
۴۸	شکل ۳-۳- تصویر شماتیک المان مربعی تقویت شده با نانولوله کپسول‌مانند
۵۰	شکل ۳-۴- نمودار بیانگر نسبت مدول یانگ محوری نانوکامپوزیت به مدول ماتریس تقویت شده با نانولوله کپسول‌مانند
۵۰	شکل ۳-۵- نمودار بیانگر مدول یانگ عرضی نانوکامپوزیت به مدول ماتریس تقویت شده با نانولوله کپسول‌مانند
۵۱	شکل ۳-۶- نمودار نشان‌دهنده‌ی ضریب پواسن ν_{zx} نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله کپسول‌مانند
۵۱	شکل ۳-۷- نمودار نشان‌دهنده‌ی ضریب پواسن ν_{xy} نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله کپسول‌مانند
۵۳	شکل ۳-۸- نمودار بیانگر نسبت مدول یانگ محوری نانوکامپوزیت به مدول ماتریس تقویت شده با نانولوله استوانه‌ای شکل
۵۳	شکل ۳-۹- نمودار بیانگر نسبت مدول یانگ عرضی نانوکامپوزیت به مدول ماتریس تقویت شده با نانولوله استوانه‌ای شکل
۵۴	شکل ۳-۱۰- نمودار نشان‌دهنده‌ی ضریب پواسن ν_{zx} نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله استوانه‌ای شکل
۵۴	شکل ۳-۱۱- نمودار نشان‌دهنده‌ی ضریب پواسن ν_{xy} نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله استوانه‌ای شکل
۵۵	شکل ۳-۱۲- المان حجمی نمونه در نظر گرفته شده جهت توزیع دسته‌ی نانولوله‌های صاف
۵۶	شکل ۳-۱۳- شکل شماتیک توزیع دسته‌ی از نانولوله‌های صاف در جهت محور Z
۵۶	شکل ۳-۱۴- توزیع دسته‌ی از نانولوله‌های کربنی داخل RVE در جهت محور Z

- شکل ۳-۱۵- نمودار تغییر مدول یانگ محوری به مدول ماتریس به ازای مدول های متفاوت ماتریس
- شکل ۳-۱۶- نمودار تغییر مدول یانگ عرضی به مدول ماتریس به ازای مدول های متفاوت ماتریس
- شکل ۳-۱۷- نمودار تغییر ضریب پواسن $U_{zx} = U_{zy}$ به ازای مدول های متفاوت ماتریس
- شکل ۳-۱۸- نمودار تغییر ضریب پواسن U_{xy} به ازای مدول های متفاوت ماتریس
- شکل ۳-۱۹- نمودار تغییرات نسبت مدول یانگ محوری به مدول یانگ ماتریس برای RVE تقویت شده با دسته ای از نانولوله های صاف با استحکام سطح تماس های متفاوت
- شکل ۳-۲۰- شکل شماتیک نانولوله ها در زاویه 80° نسبت به محور Z
- شکل ۳-۲۱- تغییرات E_i/E_m نسبت به زوایای مختلف قرار گیری نانولوله ها
- شکل ۳-۲۲- شکل شماتیک توزیع نانولوله های کربنی به صورت تصادفی داخل ماتریس (جهت رویت بهتر نانولوله ها RVE از شکل حذف شده است)
- شکل ۳-۲۳- نمودار تغییرات مدول یانگ عرضی (E_x) نسبت به مدول ماتریس برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی
- شکل ۳-۲۴- نمودار تغییرات مدول یانگ عرضی (E_y) نسبت به مدول ماتریس برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی
- شکل ۳-۲۵- نمودار تغییرات مدول یانگ طولی (E_z) نسبت به مدول ماتریس برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی
- شکل ۳-۲۶- نمودار تغییرات نسبت مدول یانگ محوری به مدول یانگ ماتریس برای RVE تقویت شده با دسته ای از نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی با استحکام سطح تماس- های متفاوت

فهرست جداول

شماره صفحه	عنوان
۴۷	جدول ۳-۱- خواص مواد استفاده شده در شبیه سازی ها
۴۸	جدول ۳-۲- نتایج به دست آمده از شبیه سازی و شبیه سازی صورت گرفته توسط چن و ليو
۴۹	جدول ۳-۳- نتایج به دست آمده از شبیه سازی المان مربعی تقویت شده با نانولوله صاف کپسول مانند (به ازای مقادیر متفاوت برای مدول ماتریس)
۵۲	جدول ۳-۴- نتایج به دست آمده از شبیه سازی المان مربعی تقویت شده با نانولوله صاف استوانه ای (به ازای مقادیر متفاوت برای مدول ماتریس)
۵۷	جدول ۳-۵- نتایج به دست آمده از شبیه سازی RVE تقویت شده با دسته ای از نانولوله های صاف در راستای محور Z (به ازای مقادیر متفاوت برای مدول ماتریس)
۶۰	جدول ۳-۶- تاثیر تغییر مدول یانگ سطح تماس بر نسبت مدول های یانگ محوری و عرضی به مدول یانگ ماتریس برای RVE تقویت شده با دسته ای از نانولوله های صاف
۶۲	جدول ۳-۷- نسبت مدول یانگ به مدول ماتریس برای زاویه های مختلف نانولوله های کربنی
۶۲	جدول ۳-۸- ضرایب پواسون برای زاویه های مختلف نانولوله های کربنی
۶۴	جدول ۳-۹- مقایسه نتایج بدست آمده از شبیه سازی با جوشی
۶۵	جدول ۳-۱۰- مدول های یانگ محوری و عرضی برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی با مدول های ماتریس متفاوت
۶۵	جدول ۳-۱۱- ضرایب پواسون در صفحات مختلف برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی با مدول های ماتریس متفاوت
۶۶	جدول ۳-۱۲- نسبت مدول های یانگ محوری و عرضی به مدول یانگ ماتریس برای RVE تقویت شده با نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی با مدول های ماتریس متفاوت
۶۹	جدول ۳-۱۳- تاثیر تغییر مدول یانگ سطح تماس بر نسبت مدول های یانگ محوری و عرضی به مدول یانگ ماتریس برای RVE تقویت شده با دسته ای از نانولوله های صاف در حالت توزیع تصادفی

فهرست علائم و اختصارات

معنی	علامت اختصاری
بردار کایرال	\vec{C}_1
بردار یکه	\vec{a}_1
بردار یکه	\vec{a}_2
عدد صحیح	m
عدد صحیح	n
زاویه ی کایرال	θ
مدول یانگ نانولوله صاف	E_n
مدول یانگ نانولوله	E_t
مدول یانگ ماتریس	E_m
کرنش	ϵ
تنش نرمال	σ
تنش برشی	τ
جابه جایی	u
طول اولیه	L
سطح مقطع	A

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه

انسان ها از گذشته های بسیار دور به دنبال ایجاد تغییر در محیط پیرامون خود به منظور ایجاد شرایط بهتر برای زندگی و دسترسی به اهداف مورد نظر خود بوده اند. یکی از مواردی که برای رسیدن به این هدف مورد توجه قرار گرفته است، ترکیب فیزیکی مواد با یکدیگر به منظور دستیابی به ماده ای با خواص مناسب تر، یا به عبارتی استفاده از مواد مرکب می باشد. هنوز تاریخ مشخصی به عنوان شروع استفاده ی مواد مرکب ثبت نشده است. برخی از اولین اطلاعات ثبت شده بیانگر استفاده ی مصریان از تخته ی چندلا، خمیر کاغذ و استفاده از کاه جهت بالا بردن استحکام آجرهای گلی بوده است. فلسطینیان نیز، در هشت هزار سال قبل از میلاد از نی و حصیر در ساخت آجر و از حرارت خورشید برای عمل آوردن آن استفاده می کردند. اسکیموها از خزها برای مقاوم کردن بلوک های یخی استفاده می کردند. در پنج هزار سال قبل از میلاد در خاورمیانه اولین ماده ی مرکب که در آن پلیمر استفاده شده بود برای قیراندود کردن قایق ها استفاده شد. با بسط و توسعه ی شیمی

آلی در سال ۱۸۴۷، برزیلیوس^۱ شیمیدان سوئدی اولین رزین‌ها را تهیه کرده و در سال ۱۹۰۹ رزین فنل فرمالدئید به دست آمد. در سال ۱۹۳۰ دانشمندان به فکر استفاده از مواد تقویت شده افتاده و مفهوم جدید مواد مرکب را پایه‌گذاری کردند. در سال ۱۹۴۲ پلی‌استر تقویت‌شده با شیشه و در سال ۱۹۴۶ مواد مرکب با رزین اپوکسی ساخته شدند. قرن ۱۹ هنوز فرا نرسیده بود که نیاز به مواد پیشرفته با خواص بهتر منجر به توسعه و تولید الیاف صنعتی شد. برای اولین بار از الیاف شیشه جهت تقویت پلاستیک‌های مصرفی در ساخت پوشش پلاستیکی آنتن رادار هواپیما استفاده شد. در این سال‌ها محققان به کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه روی آوردند. هزینه پایین و مقاومت شیمیایی بالا، خاصیت عایق‌کنندگی عالی و استحکام کششی بالای این الیاف، توجه محققان را به خود جلب نمود. با وجود مزایای ذکرشده، مدول کششی پایین، وزن مخصوص نسبتاً بالا، مقاومت خستگی کم و حساسیت به سایش را می‌توان از عیوب این الیاف برشمرد. در پی آن اولین کامپوزیت فایبرگلاس-پلاستیک در سال ۱۹۴۲ ساخته شد و طی جنگ جهانی دوم و بلافاصله پس از کاربرد پلاستیک‌های تقویت‌شده با الیاف در هواپیماسازی، کامپوزیت‌ها موارد استفاده بیشتری یافتند و از سال ۱۹۵۶ صنایع فضایی نیز استفاده وسیع از آن‌ها را آغاز کردند. در سال ۱۹۸۰ بار دیگر الیاف کربن و کامپوزیت‌های کربنی مورد توجه قرار گرفتند، زیرا در این سال‌ها تقاضا برای مواد سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک‌تر برای صنعت هوانوردی به اوج خود رسید. از طرفی تئوری حالت جامد نیز دستیابی به تولید کریستال‌های بدون عیب با استحکام کششی فوق‌العاده بالا را در فرضیه خود پیش‌بینی می‌نمود. در ابتدا صنایع هواوردی به تیتانیوم روی آورد، اما پس از صرف منابع مالی فراوان جهت تحقیقات و آزمایشات در عمل به نتیجه دلخواه خود نرسید و بار دیگر به استفاده از کامپوزیت‌های پیشرفته مستحکم‌شده با الیاف کربن روی آورد (Jones 1999). بعد از این سال‌ها تحقیقات ثابت کرد که کامپوزیت‌های با الیاف کربنی بسیار مستحکم هستند. اولین الیاف کربنی رشته‌ای بوسیله تجزیه حرارتی کنترل‌شده یک ماده شیمیایی اولیه نظیر ریون^۲ (ابریشم مصنوعی) که بعداً جایگزین پلی‌اکریلونیتریل^۳ شد، تولید گردید. در این زمان بود که در حین پروسه تولید، رشد رشته‌های بسیار نازک که قطر آن‌ها از مرتبه چندین نانومتر بودند، بعنوان فراورده جانبی، مشاهده گردید (Dresselhaus et al 2001). به هر حال چنین رشته‌هایی به صورت سیستماتیک تا زمان کشف فلورنس^۴ در سال ۱۹۸۵ توسط کروتو و اسمالی^۵ مورد مطالعه قرار نگرفتند. فلورانس هنگام آزمایش، رشد نانولوله‌ها را مشاهده نمود. مشاهدات آزمایشگاهی نانو لوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما^۶ تا حدودی ابهاماتی که با کشف فلورنس پدید آمده بود را برطرف نمود، و محققان دیگر را بر آن داشت که مطالعات خود در زمینه نانولوله‌های کربنی را سرعت بخشند [۱].

۲-۱- مقیاس نانو

یک نانومتر یک میلیاردم متر ($10^{-9}m$) است. یک نانومتر حدوداً چهار برابر قطر یک اتم می‌باشد. مکعبی با ابعاد $2/5nm$ ممکن است حدود ۱۰۰۰ اتم را شامل شود. در مقایسه یک جسم نانومتری به اندازه حدود ۱۰

¹ Berzelius

² Rayon

³ Polyacrylonitrile

⁴ Fullerene

⁵ Kroto & Smalley

⁶ Iijima

نانومتر، هزار برابر کوچکتر از قطر موی انسان است [۲]. در زبان یونانی نانو به معنی قدکوتاه است. در نانو تکنولوژی و نانومکانیک، نانو به مقیاس طول ۱ nm یا 10^{-9} m برمی گردد [۳].

۱-۳- نانو تکنولوژی

در دنیای امروزی نانو تکنولوژی به عنوان یکی از مهم ترین موضوعات مورد توجه محققان می باشد. همچنین می توان نانو تکنولوژی را به عنوان اثرگذارترین عامل در رشد علم، فناوری و صنعت به حساب آورد. نانو تکنولوژی علم مرتب کردن اتم ها برای تشکیل ساختار مولکولی جدید و ایجاد مواد نو می باشد که در تمام رشته ها قابل کاربرد می باشد. ۴۴ سال پیش ریچارد فاینمن^۱، متخصص نظریه کوانتومی و دارنده جایزه نوبل در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ تحت عنوان "آن پایین فضای بسیاری است" اساس تفکر کوچک شدن اجسام بزرگ صنعتی را ایجاد و به دنبال آن اریک درکسلر^۲ نام نانو تکنولوژی را برای ایده های جدید خود، که بر گرفته از نظر فاینمن بود، انتخاب کرد.

۱-۴- نانو ساختارها

یک تعریف از نانو ساختارها این می تواند باشد که ساختارشان شامل حداقل دو بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر و یک بعد کمتر از یک میکرون باشد. طبق این تعریف لایه های خیلی نازک که دارای ساختار جانبی زیر میکرون هستند نیز نانو ساختار محسوب می شوند. نانو ابزارها، ابزارهایی هستند که در حداقل یکی از اجزای کاربردی اصلی آنها، نانو ساختارها بکار رفته باشد [۲]. نانوسیستم ها از چندین ابزار که نقش مهم و کلیدی در آن سیستم ها دارند تشکیل شده اند.

۱-۵- محیط میکروسکوپی دنیای نانو

نانو ساختارها در طبیعت و تکنولوژی به وفور یافت می شوند. تمایل طبیعت به ایجاد خود بخود ساختارهای مختلف با فرایندهای غیر تعادلی، منجر به تشکیل ساختارهای کم و بیش منظم با ابعاد نانو می شود. چنین ساختارهایی در عبارات موجود در هوا، ساختارهای معدنی و یا در هسته های اولیه بخار آب کندانس شده دیده می شود. بر خلاف بسیاری از ساختارهای غیرآلی، مواد نانو ساختار در نانوسیستم ها، استقلال فضایی ندارند. خواه در سیستم های تکنیکی و خواه در سیستم های کاربردی طبیعی باشند. کوچک ترین ابزار در طبیعت که پروتئین ها هستند، دارای ابعادی از چند نانومتر تا چندین نانومتر می باشند که معمولا در سلول ها یافت می شوند. کوچکترین جزء بیولوژیکی با عملکرد مستقل، ویروس ها هستند. ویروس ها با ابعاد ده تا چند صد نانومتر از کوچکترین سلول ها کوچکتر هستند که به تنهایی قادر به زندگی نیستند و تنها زمانی قادر به زندگی هستند که در حال برهمکنش با سلولها باشند [۴].

¹ R. Feynman

² E. Drexler

۱-۶- نانوذرات

اولین و مهم ترین عنصر پایه، نانوذره است. منظور از نانوذره، همان گونه که از نام آن مشخص است، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می‌باشند. نانوذرات می‌توانند از مواد مختلفی از قبیل ذرات فلزی و سرامیکی تشکیل شوند. طبق تعریف جوامع علمی مرتبط با نانوتکنولوژی، یک نانو ذره به ذره‌ای گفته می‌شود که ابعادی بین یک تا صد نانومتر داشته باشد. نانوذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. نانوذرات دوده از سال ۱۹۰۰ در لاستیک‌ها استفاده می‌شده است تا آن‌ها را سیاه رنگ جلوه دهد همچنین خرده ذرات نانویی طلا و نقره سال‌ها پیش در قرن دهم به پیگمنت‌های رنگی در شیشه‌های رنگی افزوده شده است. رنگ به ابعاد این ذرات بستگی دارد. نقره سال‌های متمادی به عنوان التیام‌دهنده استفاده می‌شده است. شیر از میلیون‌ها ذره با ابعاد نانویی کازئین تشکیل شده است. مولکول‌های شکر یک نانومتر قطر دارند. متداول ترین و پرکاربردترین نانوذرات، نانوذرات سرامیکی هستند. با توجه به تعریف نانوذرات ممکن است این ذهنیت به وجود آید که این ذرات با چنین ابعادی در هوا معلق خواهند ماند اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکترواستاتیکی بین این ذرات، آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد.

۱-۶-۱- خواص نانوذرات

با توجه به تعریف نانوذرات، یکی از سؤال‌های مهم در تولید مواد نانو این است که آرایش هندسی و پایداری آن‌ها با تغییر اندازه‌ی ذرات چه تغییری می‌کند؟

در تکنولوژی نانو اولین اثر کاهش اندازه، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد. علاوه بر این افزایش سطح ذرات فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله‌ی بین ذرات یا فاصله‌ی بین اتم‌های ذرات می‌شود.

۱-۶-۲- کاربردهای نانوذرات

همان‌طور که در مطالب پیشین بیان شد یکی از خواص مهم نانوذرات نسبت سطح به حجم بالای این مواد است. با استفاده از این خاصیت می‌توان کاتالیزورهای قدرتمندی را در ابعاد نانومتری تولید نمود. این نانوکاتالیزورها راندمان واکنش‌های شیمیایی را به شدت افزایش داده و همچنین به میزان چشمگیری از تولید مواد زائد در واکنش‌ها جلوگیری خواهند نمود. به کارگیری نانوذرات در تولید مواد دیگر می‌تواند استحکام آن‌ها را افزایش دهد و یا وزن آن‌ها را کم کند و مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا ببرد و واکنش آن‌ها را در برابر نور و تشعشعات دیگر تغییر دهد. پس اولین کاربردی که برای نانوذرات می‌توان متصور شد، استفاده از این مواد در تولید نانوکامپوزیت‌هاست. با استفاده از نانوذرات، نسبت استحکام به وزن مواد کامپوزیتی به شدت افزایش خواهد یافت [۵]. اخیراً در ساخت شیشه‌های ضدآفتاب از نانوذرات اکسید روی استفاده شده است. استفاده از این ماده علاوه بر افزایش کارایی این نوع شیشه‌ها عمر آن‌ها را نیز چندین برابر نموده است. از نانوذرات همچنین در ساخت انواع ساینده‌ها، رنگ‌ها، لایه‌های محافظتی جدید و بسیار مقاوم برای شیشه‌ها

و عینک‌های نشکن، کاشی‌ها و در ضد نوشته برای دیوارها استفاده می‌شود. پوشش‌های سرامیکی برای افزایش استحکام سلول‌های خورشیدی نیز با استفاده از نانوذرات تولید شده‌اند [۵].

۱-۶-۳- روش‌های ساخت نانوذرات

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند که در ذیل به شرح هر یک پرداخته می‌شود؛

۱-۶-۳-۱- چگالش از یک بخار

روش چگالش از یک بخار^۱ شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. مهم‌ترین مزیت این روش میزان کم آلودگی است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما و محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. روش تبخیر در خلاء بر روی مایعات روان و روش سیم انفجاری جزء روش‌های چگالش از یک بخار محسوب می‌شود.

۱-۶-۳-۲- سنتز شیمیایی

استفاده از روش سنتز شیمیایی^۲ شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل ژل نمونه چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم‌هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد.

۱-۶-۳-۳- فرآیندهای حالت جامد

از روش فرآیندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. خواص نانوذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب‌کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات از موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند.

۱-۶-۴- متداول‌ترین نانوذرات

رایج‌ترین نانوذرات به کار رفته در تولید نانوکامپوزیت‌ها به شرح زیر می‌باشد:

۱-۶-۴-۱- نانوذرات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی)

نقطه‌ی کوانتومی یک ناحیه از بلور نیمه‌رسانا است که الکترون‌ها، حفره‌ها یا هر دوی آن‌ها (که اگزیزستون خوانده می‌شود) را در سه بعد در برمی‌گیرد. این ناحیه از چند نانومتر تا چند صد نانومتر را شامل می‌شود. در نقاط کوانتومی الکترون‌ها درست مثل وضعیت یک اتم موقعیت‌های گسسته‌ای از انرژی را اشغال می‌کنند. به

¹ Vapor Condensation

² Chemical Synthesis

همین علت به آن‌ها لفظ اتم‌های مصنوعی نیز اطلاق می‌شود. در مقایسه با سیم کوانتومی که در دو بعد و لایه‌های کوانتومی در یک بعد نانو هستند نقاط کوانتومی نانو ساختارهای سه بعدی هستند.

نقاط کوانتومی به سه روش عمده تولید می‌شوند، که یکی از روش‌ها شامل رشد نقاط کوانتومی در ظرف واکنش است. در دو روش دیگر، نقاط کوانتومی را در روی سطح یک بلور نیمه هادی یا در نزدیک آن پدید می‌آورند. در روش دوم از فرآیند لیتوگرافی برای خلق یک نانو ساختار دوبعدی (ساختاری که در دو بعد نانو باشد) استفاده می‌شود، سپس برای جداسازی نقاط کوانتومی روی نانو ساختارهای مذکور حکاکی صورت می‌گیرد. در روش سوم، با رسوب دهی یک ماده نیمه‌رسانای دارای ثابت شبکه بزرگتر (ثابت شبکه معرف فواصل اتم‌ها در یک ساختار بلورین منظم است) روی یک نیمه هادی با ثابت شبکه کوچکتر (روش موسوم به رشد هم‌بافته تحت کرنش) نقاط "خودآرا شده" رشد داده می‌شود. نقاط کوانتومی نیمه‌هادی با تحریک الکتریکی یا توسط گستره‌ی وسیعی از طول موج‌ها در فرکانس‌های کاملاً مشخصی به فلورسانس می‌پردازند. به این شکل که فرکانسی از نور را جذب کرده و در فرکانسی مشخص (که تابع اندازه آن‌هاست) به نشر نور می‌پردازند. این ذرات هم‌چنین می‌توانند بر حسب ولتاژ اعمال شده، به انعکاس، انکسار یا جذب نور بپردازند. این ویژگی کاربردهایی در مواد فتوکرومیک و الکتروکرومیک (موادی که به ترتیب بر اثر اعمال نور یا الکتریسیته تغییر رنگ می‌دهند) و پیل‌های خورشیدی خواهد داشت. علاوه بر این، از اسپین یک الکترون در یک نقطه کوانتومی می‌توان برای نمایش یک بیت کوانتومی (یا کیوبیت) در یک رایانه‌ی کوانتومی استفاده کرد. همچنین این ترکیبات به دلیل بازده کوانتومی بالا در مصارف اپتیکی کاربرد زیادی دارند.

کاربردهای بالقوه برای نقاط کوانتومی عبارتند از:

- لیزرهای دارای طول موج‌های بسیار دقیق
- کامپیوترهای کوانتومی
- نشانگرهای زیستی

۱-۶-۴-۲- نانو ذرات سرامیکی

متداول ترین نانو ذرات، نانو ذرات سرامیکی هستند که به سرامیک‌های اکسید فلزی، نظیر اکسیدهای تیتانیوم، روی، آلومینیوم و آهن و نانو ذرات سیلیکاتی (سیلیکات‌ها یا اکسیدهای سیلیکون نیز سرامیک هستند)، که عموماً به شکل ذرات نانومقیاسی خاک رس، تقسیم می‌شوند. طبق تعریف حداقل باید یکی از ابعاد نانو ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. نانو ذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد، از دو یا سه نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر دارند که به وسیله‌ی نیروهای الکترواستاتیک به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند. نانو ذرات سیلیکاتی ذراتی با ضخامت تقریباً ۱ نانومتر و پهنای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر هستند. معمول ترین نوع خاک رس که نانو ذرات سیلیکاتی هستند مونت‌موریلونیت یا آلومینو سیلیکات لایه‌ای می‌باشد. نانو ذرات سرامیکی از روش‌های سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد به دست می‌آیند.

وقتی اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش یافته، اثرات سطحی قوی‌تر شده و خواص کاتالیستی افزایش می‌یابد. به همین دلیل نانوذرات به عنوان کاتالیزور در زمینه‌هایی نظیر باتری‌ها، پیل‌های سوختی و انواع فرآیندهای صنعتی قابل استفاده هستند. بیشتر بودن سهم اتم‌ها در سطح نانوذرات نیز خواص فیزیکی آن‌ها را تغییر می‌دهد مثلاً سرامیک‌هایی که به طور عادی ترد هستند، نرم‌تر می‌شوند. سرانجام این‌که افزایش سطح مؤثر حلالیت را افزایش می‌دهد، برای مثال قدرت ترکیبات ضد باکتری را بهبود می‌بخشد.

اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات تاثیر زیادی در کارایی و کاربرد آن‌ها دارد. ایجاد خواص آبدوستی و آبگریزی جزء روش‌های اصلاح شیمیایی نانوذرات محسوب می‌شوند. برای نمونه، نانوذرات سیلیکاتی برای به دست آوردن خاصیت آبگریزی بیشتر، باید به صورت شیمیایی اصلاح شوند، مثلاً می‌توان با استفاده از یون‌های آمونیوم یا مولکول‌های بزرگتری نظیر سیلسزکیوکسان‌های الیگومریک چند وجهی، که هم برای روکش‌دهی نانوذرات سیلیکات و هم به عنوان پرکننده مناسب هستند، این اصلاح شیمیایی را انجام داد. مونت‌موریلونیت یا آلومینو سیلیکات لایه‌ای با پلیمریزاسیون یا به وسیله آمیزش ذوبی (اختلاط با یک پلاستیک مذاب) با پلیمرها ترکیب می‌شوند و خواص جالب توجهی را حاصل می‌آورند.

۱-۴-۳- نانوذرات فلزی

طبق تعریف عمومی نانوذرات فلزی، ذراتی به ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. این نانوذرات می‌توانند بدون این‌که ذوب شوند (تحت نام پخت) در دماهای پائین‌تر از دمای ذوب فلز، در یک جامد آمیخته شوند، این کار منجر به سهل‌تر شدن فرآیند تولید روکش‌ها و بهبود کیفیت آن‌ها، خصوصاً در کاربردهای الکترونیکی نظیر خازن‌ها می‌گردد. هم‌چنین نانوذرات فلزی، در دماهای کمتر از دمای هم‌تا‌های غیر نانومقیاسی خود به سطوح و مواد توده‌ای تبدیل می‌شوند و هزینه ساخت را کاهش می‌دهند. نانوذرات فلزی با استفاده از روش‌های چگالش بخار و سیم انفجاری به دست می‌آیند [۶].

۱-۴-۵- مشکل استفاده از نانوذرات

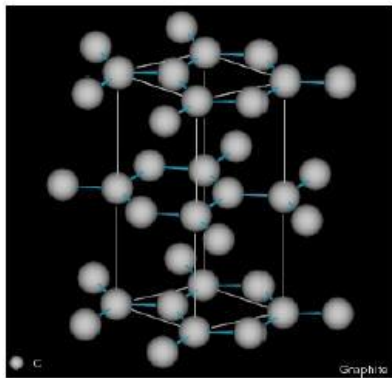
علاوه بر مزایای بسیاری که برای نانوذرات بیان شد، استفاده از این مواد مشکلاتی هم به همراه دارد، که از این جمله می‌توان به اثرات سمیت و بیوتکنولوژی آن اشاره کرد. به دلیل اندازه کوچک استثنایی که ذرات نانو دارند قادرند مکانیزم‌های دفاعی بدن را مسدود کرده و تشکیل ذراتی با اندازه بزرگتر بدهند. ذرات نانو در مقایسه با ذرات بزرگتر نسبت سطح به حجم بسیار بزرگتری دارند که ممکن است ذرات را قادر به نفوذ به درون سلول‌های بدن و تشکیل ساختارهایی متفاوت و در مقیاسی بزرگتر از آن‌ها بدهد. تماس با ترکیبات نانو به احتمال زیاد از طریق استنشاق انجام می‌شود اما ممکن است از طریق پوست یا گوارش نیز انجام شود.

مطالعات زیادی نشان داده است که ذرات نانو قادرند از ریه‌ها به داخل جریان خون عبور کرده و در سایر ارگان‌های بدن انتشار یابند. مطالعات روی چندین نوع از حیوانات حاکی از آن است که تماس با ترکیبات نانو ممکن است باعث تغییرات پاتولوژیکی ریه از جمله سرطان‌ها، التهاب، فیبروز و مشکلات تنفسی شود [۵].

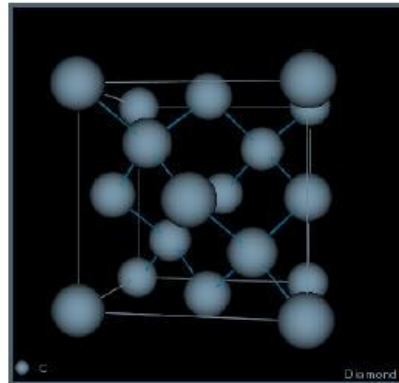
۷-۱- انواع شکل های کربن

۷-۱-۱- الماس

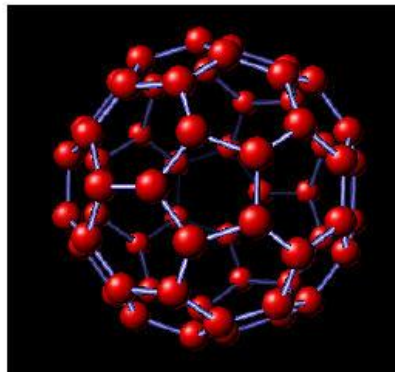
یکی از شکل های کربن الماس است. در الماس اتم های کربن دارای هیبریداسیون sp^3 هستند و طرح پیوندی آن به صورت چهاروجهی منتظم است. هر اتم هیبریدی با چهارتا از نزدیک ترین همسایه ها که آنها هم اتم های هیبریدی هستند، پیوند دارد یعنی چهار پیوند سیگما با طول پیوند $154^\circ A$ داریم. شبکه سه بعدی الماس دارای ثابت شبکه $3567^\circ A$ و زوایای بین پیوند ها 109.47° است. ساختار چهاروجهی و چگالی بار بالا در الماس، پیوندهایی با استحکام خیلی زیاد ایجاد می کند. الماس دارای گاف انرژی پیوند در حدود $5/4 \text{ eV}$ بوده و یک نارسناست (شکل (۱-۱-الف)) [۸و۷].



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۱-۱- (الف) بلور الماس، (ب) گرافیت، (ج) فلورین یا C_{60}

۷-۱-۲- گرافیت

دومین شکل کربن، گرافیت است. گرافیت مطابق شکل (۱-۱-ب) ساختار لایه ای با حلقه های هگزاگونالی دارد. این لایه های موازی لایه های گرافن نام دارند که به ترتیب روی هم قرار گرفته اند. اتم های کربن در

هر لایه روی اتم های کربن لایه دیگر قرار گرفته است و فاصله بین اتم های کربن در لایه های مجاور برابر $3/35^\circ \text{A}$ است. در هر لایه اتم های کربن دارای آرایش شش وجهی هستند که هر اتم با سه همسایه نزدیک پیوند کووالانسی دارد و هیبریداسیون آن sp^2 است و آرایش مسطح مثلثی دارد. پیوندها از نوع سیگما است و بسیار قوی می باشد. طول پیوند در این مورد $1/421^\circ \text{A}$ است و چهارمین الکترون والانس در خارج از این صفحه است [۸ و ۷].

۱-۷-۳- فولرین

در طبیعت دو شکل کربن یعنی الماس و گرافیت تا اواسط دهه ی ۱۹۸۵ میلادی شناخته شده بودند. در همین سال یک گروه آمریکایی - انگلیسی به نام کروتو - اسمالی^۱ توانستند یک نوع از این مولکول ها که بعدها به باک مینستر فولرین یا C_{60} معروف شد را به دست آوردند. این مولکول ساختاری شبیه به توپ فوتبال با اشکال پنج ضلعی و شش ضلعی دارد. همانطور که در بخش قبل بیان شد اتم های کربن در الماس دارای هیبرید sp^3 و در گرافیت دارای هیبرید sp^2 هستند. اما مولکول های فولرین مخلوطی از هیبرید sp^3 و sp^2 را دارا هستند. این مولکول ها تعداد ثابتی پنج ضلعی دارند (دوازده تا) که تعداد متغیری شش ضلعی به آنها متصل شده است، که مثلاً در مورد مولکول C_{60} دوازده تا پنج ضلعی و بیست تا شش ضلعی وجود دارد. مطالعه در مورد C_{60} وجود دو نوع پیوند (C-C) و (C=C) را نشان می دهد که پیوندهای دوگانه با طول $1/39^\circ \text{A}$ لبه های شش ضلعی ها را به هم متصل می کند و پیوند یگانه (C-C) به طول $1/43^\circ \text{A}$ لبه های شش ضلعی و پنج ضلعی را به هم متصل می کند. (شکل ۱-۱-ج) [۹].

۱-۷-۴- نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی چهارمین شکل کربن هستند. نانولوله های کربنی، لوله هایی نسبتاً مستقیم با قطر در حدود ۱۰ نانومتر و خواص نزدیک به خواص الیاف ایده آل گرافیت هستند. نانولوله ها، از حلقه کردن^۲ ورق های گرافنی با ساختار شبکه ی کربنی شش ضلعی به صورت یک استوانه ایجاد می شوند. با توجه به نحوه ی حلقه کردن ورق -های گرافنی، نانولوله ها در سه ساختار متفاوت به وجود می آیند، که عبارتند از: زیگ-زاگ، صندلی^۳ و کایرال^۴. ساختار نانولوله ها می تواند با یک بردار کایرال (\vec{C}_1) به صورت زیر توصیف شود:

$$\vec{C}_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1-1)$$

این بردار در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. در این رابطه، بردارهای \vec{a}_1 و \vec{a}_2 بردارهای یکه در شبکه ی ساخته شده توسط شش ضلعی های دوبعدی و m و n اعداد صحیح می باشند. بنابراین، ساختار هر نانولوله می تواند با استفاده از m و n و زاویه ی کایرال θ تعیین شود. بردارهای یکه ی بیان شده و زاویه ی کایرال در شکل (۲-۱) نشان داده شده اند.

¹ Kroto & Smalley

² Rolling

³ Armchair

⁴ Chiral